

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-133440  
(P2000-133440A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコト*(参考)
H 05 B 33/04		H 05 B 33/04	3 K 0 0 7
H 01 L 21/205		H 01 L 21/205	5 F 0 4 5
	21/314		
H 05 B 33/10		H 05 B 33/10	A 5 F 0 5 8
	33/14		
		33/14	A
		審査請求 有	請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-301845

(22)出願日 平成10年10月23日(1998.10.23)

(71)出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 元松 傑彦  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(74)代理人 100080816  
弁理士 加藤 朝道

最終頁に続く

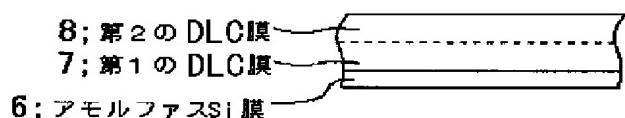
(54)【発明の名称】 DLC保護膜と該保護膜を用いた有機EL素子及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】十分な膜の密着性と緻密性を併せ持ち、かつ膜厚の薄い保護膜が形成された有機EL素子及びその製造方法の提供。

【解決手段】ガラス基板(図1の1)上に陽極(図1の2)と有機EL層(図1の3)と陰極(図1の4)とがこの順に積層され、これらを覆うようにガラス基板上にDLC保護膜(図1の5)が形成されている有機EL素子であって、DLC保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜(図2の6)と少なくとも2層以上のDLCとを積層した構造をなし、その積層のうち、ガラス基板に形成した下地膜に密着する第1のカーボン保護膜

(図2の7)が内部応力が小さくなるような水素分圧略20%の条件下でCVD法又はスパッタ法によって成膜され、その上に積層される第2のカーボン保護膜(図2の8)が密度が大きくなるような水素を実質的に含まない条件下でCVD法又はスパッタ法によって成膜されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、下地膜と少なくとも2層以上のDLC(ダイヤモンド・ライク・カーボン)とを積層してなる保護膜であって、

前記基板に形成した前記下地膜に密着するDLC層が、内部応力が小さくなるような所定の水素分圧下で成膜され、

前記保護膜のうち、前記下地膜に密着する前記DLC層以外の少なくとも一層が、密度が大きくなるような水素を実質的に含まない条件下で成膜されている、ことを特徴とする保護膜。

【請求項2】前記所定の水素分圧が略20%である、ことを特徴とする請求項1記載の保護膜。

【請求項3】下地膜と少なくとも2層以上のDLCとを基板上に積層する保護膜の製造方法であって、

(a) 前記基板に形成した前記下地膜に密着する第1のDLC層を内部応力の小さくなる水素分圧略20%の条件下で成膜する工程と、

(b) 前記第1のDLC層の上に、第2のDLC層を密度の大きくなる水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程と、を少なくとも含むことを特徴とする保護膜の製造方法。

【請求項4】ガラス基板上に陽極と有機EL(エレクトロ・ルミネッセンス)層と陰極とがこの順に積層され、これらを覆うように前記ガラス基板上に保護膜が形成されている有機EL素子において、

前記保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜と少なくとも2層以上のDLCとを積層して構成される、ことを特徴とする有機EL素子。

【請求項5】ガラス基板上に陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層され、これらを覆うように前記ガラス基板上に保護膜が形成されている有機EL素子において、前記保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜と少なくとも2層以上のDLCとを積層した構造をなし、前記積層構造の保護膜のうち、前記ガラス基板に形成した前記下地膜に密着する層が内部応力の小さい第1のDLC層により構成され、前記第1のDLC層以外の少なくとも一層が、密度の大きい第2のDLC層により構成されている、ことを特徴とする有機EL素子。

【請求項6】前記保護膜の厚さが10nm以下である、ことを特徴とする請求項4又は5に記載の有機EL素子。

【請求項7】前記保護膜の少なくとも一層以上が、水素添加カーボンにより形成されている、ことを特徴とする請求項4乃至6記載の有機EL素子。

【請求項8】前記第1のDLC層が、水素分圧略20%の条件下で成膜されている、ことを特徴とする請求項4乃至7のいずれか一に記載の有機EL素子。

【請求項9】前記第2のDLC層が、水素を実質的に含

まない条件下で成膜されている、ことを特徴とする請求項4乃至8のいずれか一に記載の有機EL素子。

【請求項10】前記第1のDLC層又は第2のDLC層がCVD法により形成された膜である、ことを特徴とする請求項4乃至9のいずれか一に記載の有機EL素子。

【請求項11】前記第1のDLC層又は第2のDLC層がスパッタ法により形成された膜である、ことを特徴とする請求項4乃至9のいずれか一に記載の有機EL素子。

10 【請求項12】(a) 陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層されたガラス基板上に、アモルファスシリコンからなる下地膜形成後、第1のDLC層を内部応力が小さくなるような水素分圧略20%の条件下で成膜する工程と、

(b) 前記第1のDLC層の上に、第2のDLC層を密度が大きくなるような水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程と、を少なくとも含む、ことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

20 【請求項13】前記第1のDLC層又は前記第2のDLC層をCVD法により形成する、ことを特徴とする請求項12記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項14】前記第1のDLC層又は前記第2のDLC層をスパッタ法により形成する、ことを特徴とする請求項12記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項15】請求項4乃至11のいずれか一に記載の有機EL素子を搭載した有機ELディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL(エレクトロ・ルミネッセンス)素子及びその製造方法に関し、特に、水素添加カーボンにより形成した保護膜を有する有機EL素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、有機EL素子の高輝度化を実現するために、陰極材料としてアルカリ金属類などの電子注入に優れている材料を使用しているが、その反面、酸素、水分等との間で反応性が高いという問題がある。また同様に、有機EL材料においても発光効率の高い材料を使用しているが、大気中の酸素や水分により化学劣化が生じ、輝度、色度等の発光特性が低下する恐れがある。

40 【0003】ここで、従来の有機EL素子について図面を参照しながら説明する。図5は従来の有機EL素子の断面図である。図5に示すように、従来の有機EL素子は、ガラス基板1上にITO(インジウム-スズ酸化物)からなる陽極(透明電極)2を形成し、この上に正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層などの有機EL層3及び陰極4等を形成することにより構成されている。更に、ここで陰極部及び有機EL層の腐食防止の為に、保護膜9を被覆させている。

【0004】この保護膜に関して、特開平8-111286号公報では、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の保護膜を被覆させているが、長期間素子の寿命を保持させるためには保護膜厚は100nm以上必要としている。また、特開平5-101885号公報では、有機EL層表面に、ピッカース硬度3000~8000kg/mm<sup>2</sup>以上を有するイオン化蒸着法によるダイヤモンド様薄膜を形成させており、このときの膜厚は0.5μm以上である。更に、特開昭63-259994号公報においては、EL素子を炭素原子及び水素原子からなるアモルファス炭素膜で密閉させており、このときの膜厚は数10nm~数μmくらいが適当としている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、上述した何れの従来例においても、有機EL素子の保護膜として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等あるいはカーボンを使用しているが、これらの保護膜において膜特性の異なる二層以上のカーボン膜を連続的に積層する構成に関しては記述されていない。また、カーボン膜を被覆させている従来例においても、カーボン膜特有の高密着性及び高硬度（高密度）を効果的に作用させているものはない。従って、これらの保護膜の下地膜厚も含めたトータル膜厚は数10nm以上を必要としている。

【0006】その理由は、従来の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の保護膜ではステップカバレージが不十分であり、緻密さにも欠ける。また、カーボン膜を被覆させたとしても、これが単層膜である限り、膜密着性を重視すると最適な膜硬度は得られず、反対に膜硬度を重視すると最適な膜密着性は得られない。従って、単層膜である限り膜密着性、膜硬度の双方を満足する保護膜は得られないからである。

【0007】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その主たる目的は、十分な膜の密着性と緻密性を併せ持ち、かつ膜厚の薄い保護膜が形成された有機EL素子及びその製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、第1の視点において、基板上に、下地膜と少なくとも2層以上のDLC（ダイヤモンド・ライク・カーボン）とを積層してなる保護膜であって、前記基板に形成した前記下地膜に密着するDLC層が、内部応力が小さくなるような所定の水素分圧下で成膜され、前記保護膜のうち、前記下地膜に密着する前記DLC層以外の少なくとも一層が、密度が大きくなるような水素を実質的に含まない条件下で成膜されているものである。

【0009】また、本発明は、第2の視点において、下地膜と少なくとも2層以上のDLCとを基板上に積層する保護膜の製造方法であって、（a）前記基板に形成した前記下地膜に密着する第1のDLC層を内部応力の小さくなる水素分圧20%の条件下で成膜する工程と、

（b）前記第1のDLC層の上に、第2のDLC層を密度の大きくなる水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程と、を少なくとも含むものである。

【0010】また、本発明は、第3の視点において、ガラス基板上に陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層され、これらを覆うように前記ガラス基板上に保護膜が形成されている有機EL素子において、前記保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜と少なくとも2層以上のDLCとを積層した構造をなし、前記積層構造の保護膜のうち、前記ガラス基板に形成した前記下地膜に密着する層が内部応力の小さい第1のDLC層により構成され、前記第1のDLC層以外の少なくとも一層が、密度の大きい第2のDLC層により構成されているものである。

【0011】本発明においては、前記保護膜の厚さが10nm以下であることが好ましく、また、前記保護膜の少なくとも一層以上が、水素添加カーボンにより形成されている構成とすることもできる。

【0012】また、本発明においては、前記第1のDLC層が、水素分圧20%の条件下で成膜され、前記第2のDLC層が、水素を実質的に含まない条件下で成膜され、前記第1のDLC層又は第2のDLC層がCVD法又はスパッタ法により形成された膜であることが好ましい。

【0013】更に、本発明は、第4の視点において、（a）陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層されたガラス基板上に、アモルファスシリコンからなる下地膜形成後、第1のDLC層をストレスが小さくなるような水素分圧20%の条件下で成膜する工程と、（b）前記第1のDLC層の上に、第2のDLC層を密度が大きくなるような水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程と、を少なくとも含むものである。

## 【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係る有機EL素子は、その好ましい一実施の形態において、ガラス基板（図1の1）上に陽極（図1の2）と有機EL層（図1の3）と陰極（図1の4）とがこの順に積層され、これらを覆うようにガラス基板上にDLC保護膜（図1の5）が形成されている有機EL素子であって、DLC保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜（図2の6）と少なくとも2層以上のDLCとを積層した構造をなし、その積層のうち、ガラス基板に形成した下地膜に密着する第1のカーボン保護膜（図2の7）が内部応力が小さくなるような水素分圧20%の条件下でCVD法又はスパッタ法によって成膜され、その上に積層される第2のカーボン保護膜（図2の8）が密度が大きくなるような水素を実質的に含まない条件下でCVD法又はスパッタ法によって成膜されている。

【0015】有機EL素子の保護膜をこのような構造にすることにとって、内部応力の小さい層によって陰極や

ガラス基板との密着性を高めながら、緻密性の高い層によって酸素や水分から有機EL素子を保護することができる。また、各層の成膜条件を最適化することによって、トータルの膜厚を10nm以下の薄膜にすることができる。

#### 【0016】

【実施例】上記した本発明の実施の形態についてさらに詳細に説明すべく、本発明の実施例について図1乃至図4を参照して以下に説明する。図1は、本発明の一実施例に係る有機EL素子の構造を模式的に説明するための断面図であり、図2は、DLC保護膜の構造を示す断面図である。また、図3は、DLC保護膜のストレスと水素分圧の関係を示す図であり、図4は、DLC保護膜の硬度と水素分圧の関係を示す図である。

【0017】図1に示すように、本実施例の有機EL素子は、従来例と同様に、ガラス基板1上にITO(インジウム-スズ酸化物)からなる陽極(透明電極)2を形成し、この上に正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層などの有機EL層3及び陰極4等を形成することにより構成されている。本実施例では、陰極部及び有機EL層の腐食防止のために、DLC保護膜5を被覆させている。

【0018】図2に示すように、このDLC保護膜5は DLCにより構成された絶縁膜であり、CVD法あるいはスパッタ法により低温で成膜される。成膜方法は、まず陰極4に下地膜としてアモルファスSi膜6を成膜する。このとき、アモルファスSi膜を成膜する前に前処理として逆スパッタを施し、陰極4表面を清浄化しても良い。

【0019】次に、第1のカーボン保護膜7を成膜するが、この第1のカーボン保護膜7は、水素分圧が約20% (20~25%)となる条件下で成膜することが特徴である。その理由は、DLC成膜時の水素分圧とストレス(内部応力)の関係を表す図3に示すように、水素分圧が約20%の条件下で成膜した場合、DLC保護膜5のストレスを最も小さくすることができるからである。すなわち、膜のストレスが小さければDLC保護膜5の剥離を抑制し、ガラス基板1や陰極4との密着性を高めることができるからである。

【0020】更に、その上に、第2のカーボン保護膜8を成膜して二層のカーボン保護膜を形成させる。この第2のカーボン保護膜8は、水素を実質的に含まない(例えば、水素分圧0%)条件下で成膜することが特徴である。その理由は、DLC成膜時の水素分圧と硬度(膜密度)の関係を表す図4に示すように、水素分圧が少ない条件で成膜した方が、DLC保護膜5の硬度(膜密度)を最も高くすることができるからである。すなわち、膜の密度が高ければ、酸素や水分が膜を浸透するのを抑制することができ、保護膜として必要な膜厚を薄くすることが可能となるからである。

【0021】ここで、アモルファスSi膜は1~2nm程度、第1のカーボン保護膜7と第2のカーボン保護膜8は、併せて3~8nm程度あればよく、従って、DLC保護膜の膜厚としてはトータルとして10nm以下であり、従来に比べて超薄膜で構成されている。

【0022】このように本実施例の構成では、ストレスが小さくステップカバレージの良好な第1のカーボン保護膜により陰極との密着性を向上させ、硬度(膜密度)の高い第2のカーボン保護膜により大気中の酸素や水分が陰極部及び有機EL層へ透過するのを極力抑制することができる。従って、従来に比べて薄い膜厚でありながら、保護膜として十分に機能することができる。

【0023】なお、本実施例では、DLC保護膜の構造として、2層構造の例について説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、例えば3層以上の水素添加カーボン保護膜を積層しても同様の効果を奏する。なお、このカーボン保護膜はCVD法あるいはスパッタ法により低温で成膜される。

#### 【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高温高湿環境においても大気中の酸素や水分による陰極部及び有機EL層の腐食を抑制することができ、従って、有機EL素子の寿命特性が向上し、長期的信頼性を得ることができるという効果を奏する。

【0025】その理由は、本発明のDLC保護膜が、ストレスが小さくステップカバレージの良好な第1のカーボン保護膜と、膜が緻密な第2のカーボン保護膜により構成されているため、基板との密着性に優れ、かつ、大気中の酸素や水分から陰極部及び有機EL層を保護することができるからである。

【0026】また、本発明の構成によれば、DLC保護膜を10nm以下の超薄膜で被覆させることができるために、更に薄型の有機ELディスプレイを提供することができるという効果も有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る有機EL素子の構造を説明するための断面図である。

【図2】本発明の一実施例に係るDLC保護膜の構造を説明するための断面図である。

【図3】本発明の一実施例に係るDLC保護膜ストレスと水素分圧の関係を説明するための図である。

【図4】本発明の一実施例に係るDLC保護膜硬度と水素分圧の関係を説明するための図である。

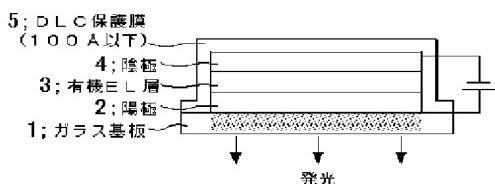
【図5】従来の有機EL素子を説明するための断面図である。

#### 【符号の説明】

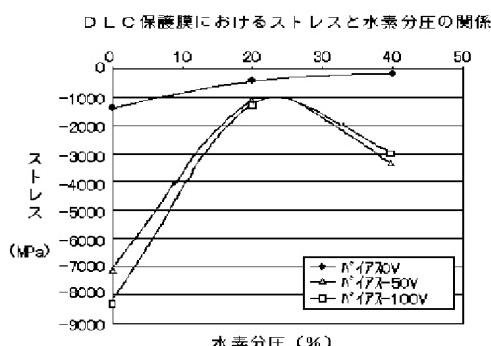
- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 有機EL層
- 4 陰極

- 5 D L C 保護膜  
6 アモルファスS i 膜  
7 第1のカーボン保護膜

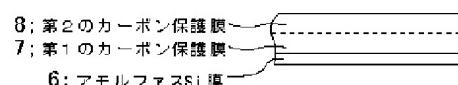
【図1】



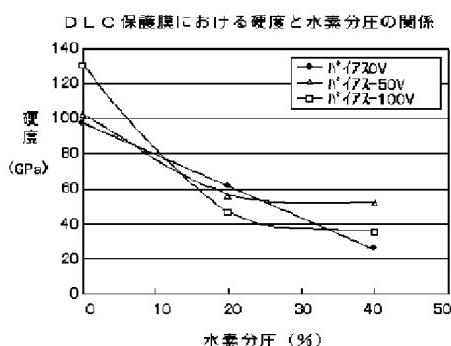
【図3】



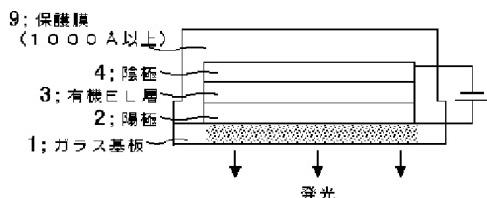
【図2】



【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年2月14日(2000.2.14)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【発明の名称】DLC保護膜と該保護膜を用いた有機EL素子及びそれらの製造方法

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成したDLC(ダイヤモンド・ライク・カーボン)膜以外の絶縁性の下地膜と前記下地膜の上に積層した少なくとも2層以上のDLC膜からなるDLC保護膜であって、

前記基板に形成した前記下地膜に密着する第1のDLC膜が、内部応力が小さくなるような所定の水素分圧下で成膜され、

前記DLC保護膜のうち、前記下地膜に密着する前記第1のDLC膜以外の少なくとも一層の第2のDLC膜が、密度が大きくなるように水素を実質的に含まない条件下で成膜されている、ことを特徴とするDLC保護

膜。

【請求項2】前記所定の水素分圧が20%以上25%以下である、ことを特徴とする請求項1記載のDLC保護膜。

【請求項3】DLC膜以外の絶縁性の下地膜と少なくとも2層以上のDLC膜とを基板上に積層するDLC保護膜の製造方法であって、

( a ) 前記基板に形成した前記下地膜に密着する第1のDLC膜を内部応力の小さくなる水素分圧20%以上25%以下の条件下で成膜する工程と、

( b ) 前記第1のDLC膜の上に、第2のDLC膜を密度が大きくなるように水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程と、を少なくとも含むことを特徴とするDLC保護膜の製造方法。

【請求項4】ガラス基板上に陽極と有機EL(エレクトロ・ルミネッセンス)層と陰極とがこの順に積層され、これらを覆うように前記ガラス基板上にDLC保護膜が形成されている有機EL素子において、

前記DLC保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜と前記下地膜の上に積層した少なくとも2層以上のDLC膜からなり、

前記少なくとも2層以上のDLC膜は、前記下地膜に密着する第1のDLC膜と、前記第1のDLC膜以外の少なくとも一層の第2のDLC膜がこの順に積層して構成される、ことを特徴とする有機EL素子。

【請求項5】ガラス基板上に陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層され、これらを覆うように前記ガラス基板上にDLC保護膜が形成されている有機EL素子において、

前記DLC保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜と前記下地膜に積層した少なくとも2層以上のDLC膜とからなる積層構造をなし、

前記積層構造のDLC保護膜のうち、前記ガラス基板に形成した前記下地膜に密着する第1のDLC膜が内部応力の小さいDLC膜により構成され、

前記2層以上のDLC膜のうちの前記第1のDLC膜以外の少なくとも一層の第2のDLC膜が、密度の大きいDLC膜により構成されている、ことを特徴とする有機EL素子。

【請求項6】前記DLC保護膜の厚さが10nm以下である、ことを特徴とする請求項4又は5に記載の有機EL素子。

【請求項7】前記DLC保護膜の少なくとも一層以上のDLC膜が、内部応力が小さくなるような所定の水素分圧下で成膜されたDLC膜により形成されている、ことを特徴とする請求項4乃至6記載の有機EL素子。

【請求項8】前記第1のDLC膜が、水素分圧20%以上25%以下の条件下で成膜されている、ことを特徴とする請求項4乃至7のいずれか一に記載の有機EL素子。

【請求項9】前記第2のDLC膜が、水素を実質的に含まない条件下で成膜されている、ことを特徴とする請求項4乃至8のいずれか一に記載の有機EL素子。

【請求項10】前記第1のDLC膜又は第2のDLC膜がCVD法により形成された膜である、ことを特徴とする請求項4乃至9のいずれか一に記載の有機EL素子。

【請求項11】前記第1のDLC膜又は第2のDLC膜がスパッタ法により形成された膜である、ことを特徴とする請求項4乃至9のいずれか一に記載の有機EL素子。

【請求項12】( a ) 陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層されたガラス基板上に、アモルファスシリコンからなる下地膜形成後、第1のDLC膜を内部応力が小さくなるような水素分圧20%以上25%以下の条件下で前記下地膜に密着して成膜する工程と、

( b ) 前記第1のDLC膜の上に、第2のDLC膜を密度が大きくなるように水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程と、を少なくとも含む、ことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項13】前記第1のDLC膜又は前記第2のDLC膜をCVD法により形成する、ことを特徴とする請求項12記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項14】前記第1のDLC膜又は前記第2のDLC膜をスパッタ法により形成する、ことを特徴とする請求項12記載の有機EL素子の製造方法。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、DLC保護膜と該保護膜を用いた有機EL(エレクトロ・ルミネッセンス)素子及びそれらの製造方法に関し、特に、所定の水素分圧下で成膜されたDLC膜を具備するDLC保護膜と該保護膜を有する有機EL素子及びそれらの製造方法に関する。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、上述した何れの従来例においても、有機EL素子の保護膜として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等あるいはDLC膜を使用しているが、これらの保護膜において膜特性の異なる二層以上のDLC膜を連続的に積層する構成に関しては記述されていない。また、DLC膜を被覆させている従来例においても、DLC膜特有の高密着性及び高硬度(高密

度)を効果的に作用させているものはない。従って、これらの保護膜の下地膜厚も含めたトータル膜厚は数10nm以上を必要としている。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0006】その理由は、従来のSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の保護膜ではステップカバレージが不十分であり、緻密さにも欠ける。また、DLC膜を被覆させたとしても、これが単層膜である限り、膜密着性を重視すると最適な膜硬度は得られず、反対に膜硬度を重視すると最適な膜密着性は得られない。従って、単層膜である限り膜密着性、膜硬度の双方を満足する保護膜は得られないからである。

#### 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0007】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その主たる目的は、十分な膜の密着性と緻密性を併せ持ち、かつ膜厚の薄いDLC保護膜と該保護膜が形成された有機EL素子及びそれらの製造方法を提供することにある。

#### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、第1の視点において、基板上に形成したDLC(ダイヤモンド・ライク・カーボン)膜以外の絶縁性の下地膜と前記下地膜の上に積層した少なくとも2層以上のDLC膜からなるDLC保護膜であって、前記基板に形成した前記下地膜に密着する第1のDLC膜が、内部応力が小さくなるような所定の水素分圧下で成膜され、前記DLC保護膜のうち、前記下地膜に密着する前記第1のDLC膜以外の少なくとも一層の第2のDLC膜が、密度が大きくなるように水素を実質的に含まない条件下で成膜されているものである。

#### 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0009】また、本発明は、第2の視点において、DLC膜以外の絶縁性の下地膜と少なくとも2層以上のD

L C膜とを基板上に積層するDLC保護膜の製造方法であって、(a)前記基板に形成した前記下地膜に密着する第1のDLC膜を内部応力の小さくなる水素分圧20%以上25%以下の条件下で成膜する工程と、(b)前記第1のDLC膜の上に、第2のDLC膜を密度が大きくなるように水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程と、を少なくとも含むものである。

#### 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0010】また、本発明は、第3の視点において、ガラス基板上に陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層され、これらを覆うように前記ガラス基板上にDLC保護膜が形成されている有機EL素子において、前記DLC保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜と前記下地膜の上に積層した少なくとも2層以上のDLC膜からなり、前記少なくとも2層以上のDLC膜は、前記下地膜に密着する第1のDLC膜と、前記第1のDLC膜以外の少なくとも一層の第2のDLC膜がこの順に積層して構成されるものである。また、本発明は、第4の視点において、ガラス基板上に陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層され、これらを覆うように前記ガラス基板上にDLC保護膜が形成されている有機EL素子において、前記DLC保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜と前記下地膜に積層した少なくとも2層以上のDLC膜とからなる積層構造をなし、前記積層構造のDLC保護膜のうち、前記ガラス基板に形成した前記下地膜に密着する第1のDLC膜が内部応力の小さいDLC膜により構成され、前記2層以上のDLC膜のうちの前記第1のDLC膜以外の少なくとも一層の第2のDLC膜が、密度の大きいDLC膜により構成されているものである。

#### 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0011】本発明においては、前記DLC保護膜の厚さが10nm以下であることが好ましく、また、前記DLC保護膜の少なくとも一層以上のDLC膜が、内部応力が小さくなるような所定の水素分圧下で成膜されたDLC膜により形成されている構成とすることもできる。

#### 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0012】また、本発明においては、前記第1のDLC

C膜が、水素分圧20%以上25%以下の条件下で成膜され、前記第2のDLC膜が、水素を実質的に含まない条件下で成膜され、前記第1のDLC膜又は第2のDLC膜がCVD法又はスパッタ法により形成された膜であることが好ましい。

#### 【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】更に、本発明は、第5の視点において、(a)陽極と有機EL層と陰極とがこの順に積層されたガラス基板上に、アモルファスシリコンからなる下地膜形成後、第1のDLC膜を内部応力(ストレス)が小さくなるような水素分圧20%以上25%以下の条件下で前記下地膜に密着して成膜する工程と、(b)前記第1のDLC膜の上に、第2のDLC膜を密度が大きくなるように水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程と、を少なくとも含むものである。

#### 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係る有機EL素子は、その好ましい一実施の形態において、ガラス基板(図1の1)上に陽極(図1の2)と有機EL層(図1の3)と陰極(図1の4)とがこの順に積層され、これらを覆うようにガラス基板上にDLC保護膜(図1の5)が形成されている有機EL素子であって、DLC保護膜が、アモルファスシリコンからなる下地膜(図2の6)と少なくとも2層以上のDLC膜とを積層した構造をなし、その積層のうち、ガラス基板に形成した下地膜に密着する第1のDLC膜(図2の7)が内部応力が小さくなるような水素分圧20%以上25%以下の条件下でCVD法又はスパッタ法によって成膜され、その上に積層される第2のDLC膜(図2の8)が密度が大きくなるように水素を実質的に含まない条件下でCVD法又はスパッタ法によって成膜されている。

#### 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】有機EL素子のDLC保護膜をこのような構造にすることによって、DLC保護膜は、内部応力の小さい第1のDLC膜によって陰極やガラス基板との密着性を高めながら、緻密性の高い第2のDLC膜によって酸素や水分から有機EL素子を保護することができ

る。また、各DLC膜の成膜条件を最適化することによって、トータルの膜厚を10nm以下の薄膜にすることができる。

#### 【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【実施例】上記した本発明の実施の形態についてさらに詳細に説明すべく、本発明の実施例について図1乃至図4を参照して以下に説明する。図1は、本発明の一実施例に係るDLC保護膜を用いた有機EL素子の構造を模式的に説明するための断面図であり、図2は、DLC保護膜の構造を示す断面図である。また、図3は、DLC保護膜のストレスと水素分圧(前記DLC保護膜における第1のDLC膜を成膜する際の水素分圧)の関係を示す図であり、図4は、DLC保護膜の硬度と水素分圧(前記DLC保護膜における第2のDLC膜を成膜する際の水素分圧)の関係を示す図である。

#### 【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】図2に示すように、このDLC保護膜5は、絶縁性の下地膜であるアモルファスSi膜6と前記アモルファスSi膜に積層した第1のDLC膜7と前記第1のDLC膜に積層した第2のDLC膜8により構成された絶縁膜であり、CVD法あるいはスパッタ法により低温で成膜される。成膜方法は、まず陰極4に絶縁性の下地膜としてアモルファスSi膜6を成膜する。このとき、アモルファスSi膜を成膜する前に前処理として逆スパッタを施し、陰極4表面を清浄化しても良い。

#### 【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】次に、第1のDLC膜7を成膜するが、この第1のDLC膜7は、水素分圧が20%以上25%以下となる条件下で成膜することが特徴である。その理由は、第1のDLC膜の成膜時の水素分圧とDLC保護膜5のストレス(内部応力)の関係を表す図3に示すように、水素分圧が20%以上25%以下の条件下で第1のDLC膜7を成膜した場合、DLC保護膜5のストレスを最も小さくすることができるからである。すなわち、DLC保護膜のストレスが小さければDLC保護膜5の剥離を抑制し、ガラス基板1や陰極4との密着性を高めることができるからである。

**【手続補正18】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0020****【補正方法】変更****【補正内容】**

**【0020】**更に、その上に、第2のDLC膜8を成膜して二層のDLC膜を形成させる。この第2のDLC膜8は、水素を実質的に含まない（例えば、水素分圧0%）条件下で成膜することが特徴である。その理由は、第2のDLC膜の成膜時の水素分圧とDLC保護膜5の硬度（膜密度）の関係を表す図4に示すように、水素分圧が少ない条件で成膜した方が、DLC保護膜5の硬度（膜密度）を最も高くすることができるからである。すなわち、第2のDLC膜の密度が高ければ、酸素や水分が第2のDLC膜を浸透するのを抑制することができ、DLC保護膜として必要な膜厚を薄くすることが可能となるからである。

**【手続補正19】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0021****【補正方法】変更****【補正内容】**

**【0021】**ここで、アモルファスSi膜は1～2nm程度、第1のDLC膜7と第2のDLC膜8は、併せて3～8nm程度あればよく、従って、DLC保護膜の膜厚としてはトータルとして10nm以下であり、従来に比べて超薄膜で構成されている。

**【手続補正20】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0022****【補正方法】変更****【補正内容】**

**【0022】**このように本実施例の構成では、ストレスが小さくステップカバレージの良好な第1のDLC膜によりDLC保護膜と陰極との密着性を向上させ、硬度（膜密度）の高い第2のDLC膜により大気中の酸素や水分が陰極部及び有機EL層へ透過するのを極力抑制することができる。従って、従来に比べて薄い膜厚でありながら、DLC保護膜として十分に機能することができる。

**【手続補正21】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0023****【補正方法】変更****【補正内容】**

**【0023】**なお、本実施例では、DLC保護膜の構造として、DLC膜が2層構造の例について説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、例えば3層以上のDLC膜（第1のDLC膜7と同様のもの）をアモルファスSi膜6と第2のDLC膜8の間に積層

しても同様の効果を奏する。なお、この第1のDLC膜はCVD法或いはスパッタ法により低温で成膜される。

**【手続補正22】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0025****【補正方法】変更****【補正内容】**

**【0025】**その理由は、本発明のDLC保護膜が、DLC膜以外の絶縁性の下地膜と、前記下地膜の上に積層した少なくとも2層以上のDLC膜からなるDLC保護膜であって、前記少なくとも2層以上のDLC膜が、前記下地膜に密着しストレスが小さくステップカバレージの良好な第1のDLC膜と、前記第1のDLC膜以外の少なくとも一層の緻密な第2のDLC膜により構成されているため、基板との密着性に優れ、かつ、大気中の酸素や水分から陰極部及び有機EL層を保護することができるからである。

**【手続補正23】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】図面の簡単な説明****【補正方法】変更****【補正内容】****【図面の簡単な説明】**

**【図1】**本発明の一実施例に係るDLC保護膜を用いた有機EL素子の構造を説明するための断面図である。

**【図2】**本発明の一実施例に係るDLC保護膜の構造を説明するための断面図である。

**【図3】**本発明の一実施例に係るDLC保護膜におけるストレスと水素分圧（前記DLC保護膜における第1のDLC膜を成膜する際の水素分圧）の関係を説明するための図である。

**【図4】**本発明の一実施例に係るDLC保護膜における硬度と水素分圧（前記DLC保護膜における第2のDLC膜を成膜する際の水素分圧）の関係を説明するための図である。

**【図5】**従来の有機EL素子を説明するための断面図である。

**【符号の説明】**

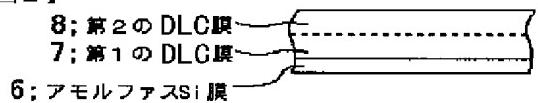
- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 有機EL層
- 4 陰極
- 5 DLC保護膜
- 6 アモルファスSi膜
- 7 第1のDLC膜
- 8 第2のDLC膜
- 9 保護膜

**【手続補正24】****【補正対象書類名】図面****【補正対象項目名】図2**

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB11 AB15 AB18 BB01 CA01  
CB01 DA01 DB03 EB00 FA01  
FA02  
5F045 AB04 AB07 AF07 BB17 CA09  
CB04 DA52 DA68 DA69  
5F058 BA09 BA10 BB07 BD01 BD18  
BF02 BF12 BJ03